Übungen zur Vorlesung: Einführung in die Physikalische Chemie II

abzugeben bis Montag, den 17. 5. 1999 Blatt 4

Aufgabe 1: Eine Mischung von H_2 und N_2 im Volumenverhältnis 3:1 wurde bei 1 bar und 200 ^oC zur Reaktion gebracht. Das Gleichgewicht stellte sich bei einem Ammoniakgehalt von 15,3 Vol.% ein. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p bei 200 ^oC. Wo liegt das Gleichgewicht bei 200 ^oC und 10 bar? Sie können mit idealem Gasverhalten rechnen.

Aufgabe 2: Leiten Sie aus der Clausius- Clapeyron'schen Gleichung und aus dem Raoult-schen Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung die Formel für die die Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta T_g = x_{gel}\, RT_g^2 / \Delta H_{schmelz}$$

ab. Wie groß ist die Gefrierpunktserniedrigung bei einer 0,1- molaren wäßrigen Lösung? ($\Delta H_{schmelz} \approx 6$ kJ/mol)

Aufgabe 3: Eine sorgfältige Messung ergab, daß eine 0,5- molare wäßrige Mannitlösung bei einer Temperatur von 20,036 ^oC eine Dampfdruckerniedrigung von 0,156 Torr hat. Der Dampfdruck des reinen Wassers bei dieser Temperatur ist 17,574 Torr. Gehorcht diese Lösung dem Raoult'schen Gesetz?

Aufgabe 4: Die Gefrierpunktserniedrigung ΔT von Essigsäure in benzolischer Lösung (g = Gramm Essigsäure gelöst in 1000 g Benzol) wurde gemessen:

g	0,201	0,399	0,895	2,894	5,802	14,25	30,57	61,44	97,56	148,86
ΔT	0,0156	0,0277	0,0539	0,1472	0,253	0,608	1,254	2,410	3,644	5,202

Die Gefrierpunktserniedrigung ist $\Delta T = K_f m_2$ mit $K_f = 5{,}1\ ^oC$ in Benzol und m_2 = Molalität der Lösung. Kommentieren Sie dieses Ergebnis! Wie stark assoziiert Essigsäure in Benzol?

Aufgabe 5: In einer idealen binären flüssigen Mischung seien die Dampfdrücke der beiden reinen Komponenten p_A = 100 mbar und p_B = 1000 mbar. Der Molenbruch der Komponente A in der Flüssigkeit sei x_A = 0,1. Wie groß ist der Molenbruch der Komponente A in der Dampfphase?

(3) wenn das Raoult'sche Gesetz gelten würde, dann wäre

$$\frac{\Delta p}{p} = x_{gel} \Rightarrow \Delta p = x_{gel} \cdot p$$

Prüfung: $\Delta p = \frac{0,5}{0,5+55,55} \cdot 17,574 = 0,1568$ in guter Übereinstimmung mit dem Meßergebnis. Im Rahmen der vorliegenden Meßgenauigkeit gilt daher das Raoult-Ges.

---

(4) Molalität m_2 = Zahl der gelösten Mole pro 1000 g Lösungsmittel $= \frac{g}{M}$ (pro 1000 g LM) mit M = Molmasse des gelösten. Aus $\Delta T = K_f \cdot m_2 \Rightarrow \Delta T = K_f \cdot \frac{g}{M} \Rightarrow M = \frac{K_f \cdot g}{\Delta T}$

Wenn man das für die einzelnen Konzentrationen ausrechnet, kommt man auf folgende Zahlen

M = 65,7 73,5 84.7 100,3 117 119,5 124.3 130 136 146.

d.h. die Essigsäure assoziiert mit steigender Konzentration immer mehr. wegen $M = 60 \Rightarrow$ bei höheren Konzentrationen liegt Essigsäure im wesentlichen dimer vor.

---

(5) Ideale Mischung $\Rightarrow$ Partialdruck der Komponente A im Dampf =

$= x_A \cdot p_A$ (nach Raoult)

Entsprechend Partialdruck von B: $= x_B \cdot p_B = (1-x_A)\, p_B$

Gesamtdruck des Dampfes $x_A p_A + (1-x_A) p_B$

Molenbrüche im Dampfraum (mit y bezeichnet) $= \frac{\text{Partialdruck}}{\text{Gesamtdruck}}$.

$$y_A = \frac{x_A p_A}{x_A p_A + (1-x_A) p_B} \quad \text{und} \quad y_B = \frac{(1-x_A) p_B}{x_A p_A + (1-x_A) p_B}$$

Für $x_A = 0,1$ und $p_A = 100$ mbar, $p_B = 1000$ mbar $\Rightarrow$

$$y_A = \frac{0,1 \cdot 100}{0,1 \cdot 100 + 0,9 \cdot 1000} = \frac{10}{910} \approx 0,01$$

(Die leichter flüchtige Komponente ist im Dampfraum angereichert!)

A ist die schwerer flüchtige Komponente.

Blatt 4

1) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$. Molzahlen; Anfang $n_{H_2} = 3$, $n_{N_2} = 1$, $n = 4$ (gesamt-Molz

Im Gleichgewicht: $n_{H_2} = 3-3x$, $n_{H_2} = 1-x$; $n_{NH_3} = 2x$; $n = 4-2x$.

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} \quad ; \quad p_i = \frac{n_i p}{n} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{H_2}^3 \cdot n_{N_2}} \cdot \left(\frac{p}{n}\right)^{-2} = \frac{4x^2}{(3-3x)^3(1-x)} \cdot \left(\frac{p}{(4-2x)}\right)^{-2} .$$

Im Gleichgewicht: $\frac{n_{NH_3}}{n} = 0,153 = \frac{2x}{4-2x} \Rightarrow x = 0,2654$.

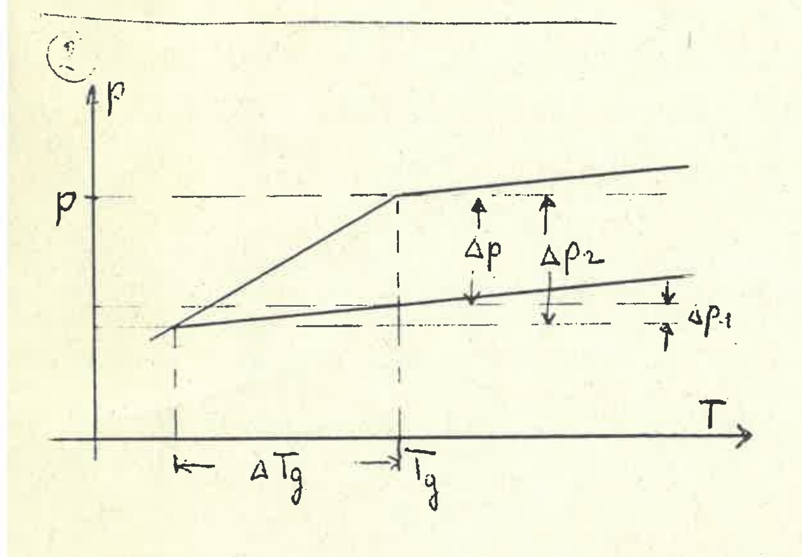
$$\Rightarrow K_p = \frac{0,2817}{2,204^3 \cdot 0,7346} \cdot \frac{3,469^2}{p^2} = 0,431 \text{ bei } p = 1$$

$$0,431 = \frac{4x^2 \cdot (4-2x)^2}{3^3(1-x)^4} \cdot \frac{1}{p^2_{R=100}} \Rightarrow 43,1 = \frac{16}{27} \cdot \frac{x^2(2-x)^2}{(1-x)^4} \Rightarrow \frac{x^2(2-x)^2}{(1-x)^4} = 72,73$$

$$\Rightarrow \frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \sqrt{72,73} = 8,528 \Rightarrow 2x - x^2 = 8,528x^2 - 17,06x + 8,528$$

quadrat. Gl. $\Rightarrow x = 0,68$ (x muß < 1 sein, weil sonst negative Mengen an N_2 !)

2)



Clausius-Clapeyron: $\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

$\frac{\Delta p}{p} \equiv x_{gel}$ (Raoult)

$\Delta p = \Delta p_2 - \Delta p_1$

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta p_2}{\Delta T_g} = \frac{\Delta H_{subl}}{RT_g^2} \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p_1}{\Delta T_g} = \frac{\Delta H_{verdampf}}{RT_g^2}$$

$$\Delta p = \Delta p_2 - \Delta p_1 = p \cdot (\Delta H_{subl} - \Delta H_{verdampf}) \frac{1}{RT_g^2} \Rightarrow \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta H_{schmelz}}{RT_g^2} \cdot \Delta T_g$$

$\frac{\Delta p}{p} = x_{gel}$.

$$\Rightarrow \Delta T_g = x_{gel} \cdot RT_g^2 / \Delta H_{schmelz}$$

$$\approx x_{gel} \cdot \frac{8,314 \cdot 273^2}{6000} = 103 \cdot x_{gel} = \frac{103}{55,5} \cdot m = 1,86 \cdot m \quad [K]$$

m = Molalität

Für 0,1 molare Lös.: $\Delta T_g = 0,1 \cdot 1,86$
$= 0,186$ K .